

## 抄 録

## —原 料—

## 石炭とコークスの管理

(J. DARTNELL: JISI, 210(1972)3, pp. 145~152)

堅固な、良い品質のコークスを得るためには、原料、製造過程、成品よりきめの細かい品質管理が要求される。石炭およびコークスの場合、この問題は、原料が不均一なこと、取り扱い量が莫大なものであること、各設備の製造条件による違い、および品質として測定している因子の科学的定義上に問題があることなどのため困難なものとなっている。

しかしながら、この情況は、近年急速な変化をとげている。石炭とコークスの科学的管理のために、オンラインで品質を管理する測定法を導入したこと、および石炭組織学の発達により、より科学的基盤に立つて石炭のコークス化性および配合を評価できるようになったことのためである。

この報告では、近年発達したオンラインでの自動分析法のさまざまな例をそれぞれ具体的に述べている。

石炭水分の連続測定法としては、水の誘電ロスを利用するマイクロウェーブ減衰法、誘電定数を測定する容量法、および電気伝導度法の3つを取り上げている。

石炭中の灰分のオンライン測定法としては、 $\gamma$ 線を利用するものがある。これは石炭中の各成分の原子量の違いにより、 $\gamma$ 線の吸収、散乱が著しく異なることを利用したものである。

石炭組織分析の迅速化の例として AMEDA マイクロスコープについて述べている。これは試料を 1 mm/sec で動かし、反射率をデータ累積装置で 12 の反射帯の中で自動的に数えるようにし、労力と時間の軽減を図つたものである。

コークス水分を連続的に測定する方法としては、中性子線を用いる方法がある。これは水素原子により中性子が減速されることを利用したものである。

コークス粒度をそろえるために、どこでもコークスカッターを用いているが、100 mm 以上の大塊を効率よく砕くために 2 段クラッシャーを紹介している。

(小西信明)

## —耐 火 物—

## 最近の熱風炉用耐火物の動向

(G. A. RUSSELL, et al.: Iron and Steel Eng., 49 (1972)2, pp. 42~48)

本文献は、最近の熱風炉用耐火物に関する総括的な解説である。熱風炉の構造と機能、操業温度の上昇に伴う煉瓦品質の高級化、コストアップについて簡単に述べ、ついで耐火物の具備すべき諸特性、さらに煉瓦品質と経済性を総合的に考慮した実炉の施工例などについて説明している。以下その概略：チェッカー煉瓦の形状は、伝熱効率を左右する重要なファクターである。そのため、種々の形状が考案されているが、おもなものは 4 種類ある。一般に通風孔の数を増せば伝熱効率は上がるが、反

面、肉薄となり変形し易く、目詰りを起し易くなる。物理的・化学的性質として重要なものは、熱伝導率、線膨脹率、比熱、輻射能、嵩比重、気孔率と通気率、熱的スポーリング抵抗、強度とくに熱間曲げ、熱間クリープ、ガス中不純物との反応性などである。煉瓦に要求される性質は使用する場所によつて異なり、経済性を考慮するならば、適当に張り分ける必要がある。例えば、チェッカー煉瓦では、操業中の変形と関連する熱間クリープ、熱交換機能を支配する形状、熱伝導率、比熱などがとくに重要であるが、燃焼室下部では熱的スポーリングに対する抵抗がとくに必要とされる。煉瓦材質としては、ムライト、スーパーデューティ、ハイデューティ、60% アルミナ、セミシリカの比較を行なつたが、ムライト質が以上の諸特性を最も総合的に備えている。しかしムライト質は最も高価で、セミシリカが最も安い。炉の設計は、最も安価でかつ効率的な煉瓦の組み合わせを要求されており、ここでは二例を示す。1. チェッカー最上部温度 1320°C の場合、チェッカーは上から順に 60%  $Al_2O_3$ 、スーパー、ハイデューティ。ドーム、上部燃焼室をセミシリカ、下部燃焼室はスーパーデューティ。2. 同上温度 1430°C の場合、燃焼室全体、ドーム、チェッカー上部をムライト。チェッカー中部、下部をそれぞれ 60% アルミナ、ハイデューティ。より高温の操業に対しても、現在有望な材質が 2 種類あり (高純度シリカと高温焼成ベリクレス)、関係者の密接な協力による実用化が期待されている。(宮本 明)

## —燃料および熱—

## 形状と表面状態の異なる模型体の測定による成型コークスの抵抗係数

(O. ABEL and H. J. SCHULTZ: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972)1, pp. 1~10)

溝をつけた 3 種を含む 27 種の形状と 5 段階の表面粗さをもつ 2 種の形状の模型単体につき、単体に対する気流の方向も考慮して、風洞により抵抗係数を測定した。抵抗係数は  $C_w = W / (F \cdot q)$  で表わされ、 $W$  は抵抗、 $F$  は気流と直角な基準面積、 $q$  は動圧である。抵抗係数は気流の速度によつて変化するのでレイノルズ数が  $10^4 \sim 10^5$  の範囲で測定した。レイノルズ数は  $Re = W_0 \cdot l / \nu$  で表わされ、 $W_0$  は一様流の速度、 $l$  は気流の方向と対応する単体の代表長さ、 $\nu$  は動粘性係数である。およそ 0.45 の球の抵抗係数に対して気流の方向によつては 0.5 ほどとなるが、ある方向ではむしろ球より小さくなる形状は、回転楕円体、半球をつけた円筒形、球形部をつけた円錐戴頭体であつた。レイノルズ数による抵抗係数の変化は表面が粗くない単体の場合大きくても 20% ほどの変化しか示さなかつたが、表面粗さの異なる枕形の場合では、気流の方向によつてはレイノルズ数が大きくなると 50% ほど抵抗係数が小さくなることがわかつた。単体と気流の方向との関係が不規則な充填層の場合には、方位に無関係な数値が必要なので同じ体積の球の直径  $d_k$  と基準面積  $F_k$  を用いて  $Re^* = W_0 \cdot d_k / \nu$  と

$C_w^* = W/(F \cdot q)$  で表わすと、 $R_e$  と  $C_w$  との関係に比して気流の方向による抵抗係数の相違が顕著になった。また  $R_e^* = 50\,000$  のときの  $C_w^*$  とこれに対応する  $R_e' = 5\,000$  のときの充填層の抵抗係数との対比から、単体と充填層の抵抗係数にはほぼ比例関係があることがわかった。充填層の圧損を単体の抵抗から計算するには、充填層の空隙や支配する流れの状態についてのさらに詳細な研究が必要である。(小笠原武司)

## — 製 鉄 —

### 焼結鉄の物理的性質、構造、鉄物量に対する熱処理の影響

(Stanislawa JASIENSKA and Maciej KOŁODZIEJEZYK: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972)1, pp. 11~14)

210 mm  $\phi$  の焼結鍋で焼結中、鍋上部のガスバーナーで加熱し、加熱処理が焼結鉄中の鉄物の構造、量、強度、還元性に及ぼす影響を調査した。加熱前の焼結鉄は、塩基度 1.2, FeO 8~10% である。加熱前の上層試料は、多孔質で海綿状であり、シリケート相は少量のピロキセン(輝石)を伴ったガラスや樹枝状のカルシウムオリビンから成る。中、下層試料は、鉄粒が残存し、ガラスは少なく、長柱状カルシウムオリビン、ピロキセンと樹枝状カルシオマグネタイト [ $\text{Ca}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ ] が認められる。また、ダイカルシウムシリケートは全焼結鉄に認められた。カルシウムフェライトとくに  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  中には、Si が 1.81~3.29% 固溶しており、その結晶は正四面体構造を持つ。また、ダイカルシウムシリケート中には、 $\text{Fe}^{2+}$  が 10% 程度まで固溶している。各種のカルシウムフェライトの識別は、カルシウムフェライト粒子中の Ca 含有量から決定し、9~11% の Ca を含む粒子は  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、13~15% の Ca を含む粒子は  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  と同定した。加熱処理後、すべての焼結鉄は緻密になり、微小気孔が多くなる。加熱処理後の鉄物構成の顕著な変化は、ガラス相の消滅、すべての相成分の結晶化とカルシウムオリビン、カルシウムフェライト(とくに  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の増加である。加熱時間の増加に伴い、常温強度(トロンメル強度とシャッター強度)は増加し、還元性も向上した。(戸村寿孝)

高温熱風炉内の耐火物使用と耐火物の特性  
(Rudolf KÜNKELE, et al.: Stahl u. Eisen, 92 (1972) 4, pp. 149~154)

高炉で高温送風を行なうには、熱風炉において、高いドーム温度の確保が要求されてきた。また熱風炉の規模が大きくなるばかりでなく、その構造も複雑になり、熱風炉用レンガの重要性がより高まった。

耐火レンガ製造業者の課題は、操業の安定と、高温熱風炉の経済性を保証するために、高温熱風炉一般用として、またとくに炉の熱負荷の大きな臨界部分に使用するレンガの開発であった。

高温熱風炉に使用されるレンガは、十分な耐熱性、十分なクリープ強さ、優れた体積安定性、また比重変化の少ないことなどが要求される。これら熱風炉の各部分における各々の要求に応じて、シリカ・レンガ、高アルミナ・レンガ、シャモット・レンガが使用される。

この論文では上記3種類のレンガについて、化学的、

機械的性質、鉄物学上の諸点について試験された結果について述べるとともに、外燃式熱風炉(M. P式)の各部での推奨レンガを示している。

試験結果からは、レンガ製造に必要なとされる原料は、高品位で溶剤含有率が僅かでなければならぬことが明らかにされた。また、高温熱風炉の各部分には、それぞれ次のレンガを推奨している。すなわち、燃焼室・ドーム、円錐部、チェッカー室上部、チェッカー上部は酸化鉄の添加されたシリカ・レンガ、燃焼室の下部には約75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のムライト・レンガ、チェッカー室中央部およびチェッカー中央部には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  約60% の高アルミナ・レンガ、チェッカー室下部とチェッカー下部にはシャモット・レンガである。

なお、本論文では、鉄物組織についても詳細に述べている。(小林 正)

## — 製 鋼 —

### 溶鉄に溶解している炭素の炭酸ガスによる酸化

(F. N. STREL'TSOV: Izv. VUZov, Cher. Met., 15 (1972)1, pp. 15~17)

マグネシア坩堝中に Fe-C 合金を溶解し、その表面上 5~8 mm の所から直径 6 mm のノズルを用いて  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$  混合ガスを送入して脱炭した。混合ガスは 500~3 500  $\text{cm}^3/\text{min}$  の速度で送入し、1 250~1 600°C の温度範囲における脱炭速度を測定し、物質移動係数  $\beta_0$  におよぼすガス量と温度の影響を検討した。

物質移動係数は

$$A\beta_0 = \frac{2\alpha(q^0 + \alpha)}{(2q^0 + \alpha)P_{\text{CO}_2,0} - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{22 \cdot 4}{12} \cdot \frac{T_0}{273} \omega$$

と表わした。ここで  $A$  は反応表面 ( $\text{cm}^2$ )、 $\beta_0$  は物質移動係数 ( $\text{cm}/\text{min}$ )、 $\omega$  は炭素の酸化速度 ( $\text{mg}/\text{min}$ )、 $q^0$  は送入するガス流量 ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )、 $P_{\text{CO}_2,0}$  は送入ガス中の  $\text{CO}_2$  含有量、 $T_0$  は室温 ( $^{\circ}\text{K}$ ) を示す。

$A\beta_0$  はガス流量の増加とともに増加するが、さらに  $q^0$  が増すと  $A\beta_0$  は一定値に近づいた。また  $A\beta_0$  は温度上昇とともに増大したが、ガスの流量によつて温度との関係はいちじるしく相違した。

実験した溶鉄中の [C] は臨界値より高く、脱炭速度は [C] に依存しなかつた。 $A\beta_0$  が流量や温度によつて不規則に変化するの、溶鉄中に含まれる S がその表面における化学反応に影響するためと推論した。

(郡司好喜)

### 鋼浴中の不純物の酸化速度、第1報

(V. I. BAPTIZMANSKIĬ, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met., 15(1972)1, pp. 38~41)

実験室の装置により溶鉄を酸素吹錬して不純物の酸化速度を測定した。鉄の脱けい速度は酸性ライニングを用いて 1 300~1 450°C の範囲において、脱りん速度はマグネシアライニングを用いて 1 400~1 450°C の範囲において測定した。

Si および P のスラグと金属における分配はすべての場合に平衡に達していなかつた。

平衡値と実際の含有量の差  $\Delta[\text{Si}]'$  および  $\Delta[\text{P}]'$  は

CO 気泡による鋼浴の混合にいちじるしく左右され

$$\log A[\text{Si}]' = -1.55 \log N_{\text{CO}_{\text{UD}}} + 0.289$$

$$r = -0.873$$

$$\log A[\text{P}]' = -1.476 \log N_{\text{CO}_{\text{UD}}} + 1.290$$

$$r = -0.886$$

と表わされた。ここで  $N_{\text{CO}_{\text{UD}}}$  は CO 気泡による鋼浴の混合力の強さを示す。これは鋼浴の混合がスラグと金属の界面および物質移動過程に影響するためと考えられた。Si の酸化の活性化エネルギーは 13 kcal/mol と測定されたが、この値は  $\text{SiO}_2$  飽和スラグの粘度の活性化エネルギーにほぼ近かった。

脱りん速度をスラグ中の  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{O}^{2-}$  の濃度、金属中の P の濃度および速度恒数で表わしたときの脱りんの活性化エネルギーは 52 kcal/mol あるいは 61 kcal/mol となった。この値は塩基性スラグ中での酸化物の拡散の活性化エネルギーに近く、金属中の P の拡散あるいは化学反応の活性化エネルギーとは非常に異なつた。

これら元素の酸化反応の律速過程はスラグ中における拡散であると結論された。(郡司好喜)

## — 鑄 造 —

### 球状黒鉛鑄鉄の進歩と未来

(K. D. MILLIS: The British Foundryman, 66 (1972) 1, pp. 6~14)

球状黒鉛鑄鉄の誕生から、現在行なわれている最新の研究までをまとめている。以下にその概略を紹介する。

球状黒鉛鑄鉄は、第二次大戦中に Cr の代用として白鑄鉄のチル層を広げる元素として Mg が用いられたことに端を発し、1943 年、ある意味では偶然、この Mg を灰鑄鉄に添加して、14 kg/mm<sup>2</sup> 級鑄鉄が 78 kg/mm<sup>2</sup> という驚くべき強度を示したことによって誕生した。48 年に特許化された後工業化が進み、68 年現在年間 350 万 t の生産が行なわれている。

球状黒鉛鑄鉄の誕生以来の技術的改良を列記すると、塩基性キュボラ、水冷式キュボラ、シェルモールド法の開発、熱処理を可能にするための合理化、脱硫方法の改善より複雑化した溶製方法とキュボラによる大気汚染に対処する意味での電気炉や誘導炉の使用、さらに最近では製造工程のコンピューターによる管理などが挙げられる。

球状黒鉛鑄鉄の強度と靱性は、素地のフェライトとパーライトの量を適当に選ぶことによつて比較的容易に調整可能であるが、この強度は焼ならし処理によつて靱性を損なうことなく改良される。また Mo, Ni, Si による高温強度の改善、Si による固溶強化、Ni による低温靱性の除去なども可能である。しかしながら球状黒鉛鑄鉄は焼入れ焼もどし処理については形状や焼もどし温度に関して種々の制限を受け、これに代るには Ni, Mo 添加によつて鑄造状態で素地を上部ベイナイト組織とした後焼もどすことによつて容易に 70 kg/mm<sup>2</sup> の強度を得る方法や、さらに添加元素を加えて下部ベイナイト素地にして 120 kg/mm<sup>2</sup> 程度の強度を得る方法などが考えられる。このほか、Ni, Al 添加などによる時効硬化法も有効で、同じく Ni, Al で硬化したオーステナイト鋼に匹敵する高温強度を持つ球状黒鉛鑄鉄も得られてい

る。またオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄による耐蝕性向上なども研究されている。(藤平昭男)

## — 性 質 —

### 安定粒度の分散粒子からなる 2 相系 I. 理論

(H. P. AUBAUER: Acta Met., 20(1972)2, pp. 165~172)

長時間の恒温焼なましによつてもオストワルド成長がみられない合金系が存在することは知られているが、本報はこのような場合について、各相の原子容の差に起因する弾性エネルギーが表面エネルギーの変化に対抗し、分散粒子の数と大きさについて平衡値をとりうる場合があることを理論的に導いている。

マトリックス ( $\alpha$  相) 中に半径  $R$  の球状粒子 ( $\beta$  相)  $N$  個が均一に分散し、また粒子は濃度、自由エネルギーがマトリックスから粒子内部まで連続的に変化している厚さ  $D$  の殻を有しているモデルを設定し、原子容の局所的变化は濃度変化と同じであると仮定すると、弾性エネルギーはこの原子容の差の二乗にほぼ比例するので、粗大化過程において増大する。平衡状態においては粗大化に伴う表面エネルギーの減少はこの弾性エネルギーの増大によつて完全に相殺される。

平衡がえられる条件は、比表面エネルギー  $\sigma$  と、(弾性エネルギー)  $\times$  (殻の厚さ  $D$ ) との比がある値以下になつていることである。このある値は平均合金濃度によつて決まる。系の全エネルギーは弾性エネルギー、表面エネルギー、均一  $\alpha$  相および  $\beta$  相の比自由エネルギーから成り、 $d$  ( $D/R$ )、 $X_P$  (粒子濃度) および  $X_M$  (マトリックス濃度) についての偏微分を 0 と置いて  $R$ ,  $d$ ,  $X_P$ ,  $X_M$ ,  $N$  および  $Z$  (体積率) の平衡値を求めることができる。

これらの検討において、弾性エネルギーを 0 に等しいとすることによりオストワルド成長および楕円則が成立すること、 $N$  としては  $10^{17}/\text{cm}^3$  のような大きい値をとることもありうること、 $N$  の値は濃度の微小変化に対し数倍のオーダーで変化しうることなどが示された。

(上正原和典)

### 安定粒度の分散粒子からなる 2 相系 II. 数値解析

(H. D. AUBAUER: Acta Met., 20(1972)2, pp. 173~180)

前報 (Acta Met., 20(1972)2, pp. 165~172) で提起した 2 相系モデルについて殻の厚さが 0 の場合、有限の値をとる場合、マトリックス相と粒子相の交換、実験結果との比較などを行なつている。

1) 殻の厚さが無視できるときは通常の 2 相系となりオストワルド成長が起こる。全エネルギー  $F$  は

$$F = Z \cdot G_P + (1 - Z) G_M + 6\epsilon Z \left\{ \frac{(X_P - X_M)}{(X_\alpha - X_\beta)} \right\}^2$$

で与えられる。ここで  $Z$  は粒子相  $\beta$  の体積率で、 $Z = (X - X_M)/(X_P - X_M)$ ,  $G_P$  は  $\beta$  粒子の比自由エネルギー、 $G_M$  は  $\alpha$  マトリックスの比自由エネルギー、 $\epsilon$  は弾性エネルギーの比例定数で  $\epsilon = (\mu\delta^2/3) \cdot (2\mu + 3\lambda)/(2\mu + \lambda)$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$  はラーメの定数、 $\delta$  は各相の原子容の差、 $X_\alpha$ ,  $X_\beta$  は楕円則に従う系の  $\alpha$  相、 $\beta$  相の濃度、 $X_M$ ,  $X_P$  は  $\alpha$  マトリックスおよび  $\beta$  粒子の濃度である。 $F$  を  $X_P$ ,  $X_P$  で

偏微分して 0 と置けば  $X_P$ ,  $X_M$ ,  $Z$  が  $X$  (合金の濃度) の関数として求まる。

2) 殻の厚さ  $D$  が有限の場合,  $F$  は

$$F = ZG_P + (1 - Z)G_M + \{3Zd/f(d)\} \cdot$$

$$(\sigma/D) + 6\epsilon Z\{g(d)/f(d)\} \{(X_P - X_M)/(X_\alpha - X_\beta)\}$$

で表わされる。ここで,  $f(d) = 1 - 3d/2 + d^2 - d^3/4$ ,  
 $g(d) = 1 - 2d + 3d^2/2 - 3d^3/5$ ,  $d = D/R$  である。オストワルド成長の停止, すなわち分散 2 相系の成立は  $\sigma/\epsilon D \leq \{(X_P - X_M)/(X_\alpha - X_\beta)\}^2$  で表わされる。

3) Fe-Al 合金においては Fe-Al 固溶体 ( $\alpha$  相) 中に  $Fe_3Al$  粒子 ( $\beta$  相) が分散しているが,  $\sigma/\epsilon D$  は 0.42 (理論値), 0.4 (実験値),  $N_{max}$  は  $10^{18}/cm^3$  (理論値),  $10^{17}/cm^3$ ,  $R$  (粒子半径) は 50~300Å (理論値), 100Å 以下 (実験値) がえられた。ただし, 15.5 at% Al,  $\delta^2 = 4.9 \times 10^{-4}$ ,  $\epsilon = 1.2 \times 10^9$  ergs/cm<sup>3</sup>,  $D = 10\text{\AA}$ ,  $\sigma = 50$  ergs/cm<sup>2</sup> とした。(上正原和典)

### 室温で異なつた降伏点を有する Cr-V 鋼のクリープ破断強さに及ぼす Mo の影響

(A. JAKOBOVA, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 1, pp. 55~60)

0.10~0.14% C の 0.5Cr-0.25V 鋼に Mo を 0.25, 0.45 および 0.95% それぞれ添加し, オーステナイト化温度 (960~990°C) で 0.5~1 hr 保持後空冷し, 続いて 650~720°C に焼戻して 70~90% フェライト組織とし, 室温の降伏点をいろいろに変化させた。これらの約 50 鋼種について, 525°, 550°, 575° および 600°C で長時間クリープ破断試験 (10<sup>4</sup>hr を越すデータ 73 点を含む) を行なつた。

550°C での 10<sup>4</sup> および 3×10<sup>4</sup>hr 破断強さは室温の降伏点とほぼ直線的な関係にある。550° および 575°C でのクリープ破断強さは Mo 量とともに上昇するが 600°C ではあまり顕著な依存性はない。

550°C 付近での変形過程に対する活性化エネルギーを約 80 kcal/mol の一定と仮定して Arrhenius 型の式を用いて 10<sup>5</sup> および 2×10<sup>5</sup>hr のクリープ破断強さを各鋼種ごとに外挿し, 室温の降伏点および含有 Mo 量との対応を調べた。

室温の降伏点レベル (34, 42 および 50 kg/mm<sup>2</sup> 級) に対して 550°C の長時間破断強さはやはり大きな依存性を示している。たとえば 0.5Cr-0.45Mo-0.25V 鋼の破断強さは室温の降伏点が 50 kg/mm<sup>2</sup> 級の鋼は 33 kg/mm<sup>2</sup> 級の鋼と比べて 10<sup>5</sup>hr 強さで 35%, 2×10<sup>5</sup>hr 強さでは 42.5% も高くなっている。0.25%Mo 添加によつて破断強さは無添加の鋼に比べて約 50% 以上も上昇する。しかし Mo を 0.45% から 0.95% に増加しても降伏点が 50 kg/mm<sup>2</sup> 級の鋼では 10<sup>5</sup>hr 強さで約 3.5% しか上昇せず, 2×10<sup>5</sup>hr 強さでは逆に約 6.5% 減少している。したがつて, 0.12C-0.5Cr-0.25V 鋼に対する最適な Mo 添加量は 0.25~0.45% で, その場合 2×10<sup>5</sup>hr 破断強さは降伏点が 34 kg/mm<sup>2</sup> 級の鋼と比べて 42 kg/mm<sup>2</sup> 級で約 20%, 50 kg/mm<sup>2</sup> 級では約 40% の強度上昇が期待される。(門馬義雄)

### オーステナイトステンレス鋼の粒界腐食におよぼす炭化物形態の影響

(F. G. WILSON and F. B. PICKERING: JISI, 210

(1972) 1, pp. 37~41)

ステンレス鋼の粒界腐食の機構を Strauss および Huey 試験溶液を用いて研究した。供試材としては下記のような化学組成を有する非安定化ステンレス鋼を用いた。C 0.09, Mn 1.26, Si 0.20, Ni 13.5, Cr 17.6, N 0.024 wt%。4×1×1/4 in の薄板試片を用い, 1050°C で 30 min 溶体化処理後水焼入れし, さらに 600, 700, 800 および 900°C でのおおの 1, 4, 16, 100hr 鋭敏化した。120 番エメリー紙で研磨後, 沸騰硫酸銅-硫酸溶液 (Strauss 溶液) または沸騰 Huey 溶液 (65%硝酸) 中で腐食試験を行なつた。Strauss 液中で試験後の試片は 90° 屈曲して, 腐食の程度を 7 段階に分けて評価した。また粒界腐食の現象を走査型顕微鏡により詳細にしらべた。

Strauss 試験の結果では, 800 および 900°C での 100 hr 鋭敏化試片を除き, どの試片にも多数の割れが観察された。この試験液では炭化物が粒とともに完全に除去されるので, 曲げ表面または破面の組織検査からは腐食におよぼす炭化物形態の影響に関する情報は得られなかつた。そこで組織検査用の試片を別に準備し, 上記の両溶液中にばく露してステレオ走査によりしらべた。

粒界腐食の機構は結晶粒界の面内での炭化物粒子間に形成されたクロム欠乏領域の見地から説明できる。この場合の粒界腐食の機構の説明は従来のクロム欠乏説-それはクロム欠乏領域が炭化物の粒界皮膜に対して主に垂直に生ずるとする-とは異なる。

ナイフ・エッジ腐食および硝酸中でのクロム炭化物の溶解のような影響は二次的に重要であつて, クロム欠乏領域のない場合に腐食をあまり促進しない。双晶境界の炭化物における腐食の減少もまたクロム欠乏説から説明できる。(石原只雄)

### 軸受鋼の疲労寿命におよぼす金属特性の影響

(S. ENEKES: JISI, 210(1972)2, pp. 83~88)

軸受鋼の最も重要な性質である接触回転に対する疲労抵抗は, 主として介在物の影響を受ける。したがつて鑄塊中の介在物の性質および量は疲労の重要な因子である。数 100 個の 1% C, 1.5% Cr 軸受鋼の鑄塊を実験のために溶製し, 表面疲労試験を行ない疲労破壊寿命と種々の方法で測定した各鋼塊の酸化物介在物の含有量との相関関係を調べた。

100 倍の倍率で組織観察を行なつたが, この範囲内では介在物と疲労寿命との間の関連性は認められない。軸受鋼の酸素量と寿命との間には明りような関係が存在し, 寿命の値は鑄塊中の酸素/イオウ比に顕著に依存する。すなわち, 鑄塊中の酸素/イオウ比が下れば, 破壊抵抗は上昇する。鑄塊がマンガン硫化物により部分的あるいは完全に酸化物介在物を包むほど十分にイオウを含有していれば, 応力集中は緩和され介在物の切欠きとしての性質は弱められる。疲労寿命の長い軸受では, 硫化物の膜により介在物が囲まれていることが, X線マイクロアナライザーにより認められた。軸受鋼の大量生産に用いられている脱酸方法として, (a) 二重スラグ処理 (double slag treatment) 後にアルミニウムにより脱酸する, (b) 二重スラグ真空処理後にアルミニウムにより脱酸する, および (c) 二重スラグ処理とカルシウム・アルミニウム合成スラグにより精製する 3 種がある。これ

らを比較すると、真空処理およびアルミニウム脱酸法により生産されたもので最長寿命時間が得られた。この試片は比較的微量の酸素しか含まず、しかも酸化物-硫化物複合介在物を生成するに足る硫化物を含有している。

(淀川正進)

### スウェーデン産 3 鋼種の破壊靱性試験

(K. MARKSTRÖM: Jernkont. Ann., 155(1971)9, pp. 619~625)

本実験は、スウェーデン産の低および中強度鋼の破壊靱性値 ( $K_{IC}$ ) を求めるとともに、ASTM から推奨されている試験方法の妥当性を検討することを目的としている。

材料は、降伏強さ  $32 \text{ kg/mm}^2$  の A 鋼 (0.5C, 0.17Cr, 0.18Ni, 焼準状態), 約  $50 \text{ kg/mm}^2$  の B 鋼 (0.15C, 1.27Mn, 0.20Cr, 0.63Ni, 0.73Cu, 0.14V, 焼準と応力除去の 2 状態), と  $74 \text{ kg/mm}^2$  の C 鋼 (0.04C, 16.9Cr, 5.1Ni, 1.0Mo, 0.17Cu, 0.01V, 焼戻状態) の 3 鋼種を用いた。破壊靱性試験には、主に板厚  $100 \text{ mm}$  の 3 点曲げ試験片を、また比較のため一部  $25 \text{ mm}$  厚の 3 点曲げ試験片と  $100 \text{ mm}$  厚の compact tension 試験片を用い、 $-100^\circ\text{C}$  から  $+80^\circ\text{C}$  の温度領域で試験した。

A 鋼では、試験温度の上昇に伴って、 $K_{IC}$  は徐々に増加する。しかし、室温以上では試験片寸法の不足により正しい  $K_{IC}$  を得ることはできない。また、ASTM で許容される最大疲労荷重の 2 倍以上の荷重下で前クラックを挿入しても、 $K_{IC}$  に影響を与えないことが明らかにされた。

B 鋼では、 $-60^\circ\text{C}$  から  $+20^\circ\text{C}$  の領域で  $K_{IC}$  は急激に増加する。そして、この領域になると焼準状態の方が応力除去状態より  $K_{IC}$  は高くなるとともに、バラッキも大きくなる。

一方、C 鋼では、試験温度の上昇に伴って、 $K_{IC}$  は徐々に減少する。また、正しい  $K_{IC}$  を得るための条件、板厚、クラック長さ  $\geq 2.5(K_Q/\sigma_Y)^2$  を満足しているにもかかわらず、板厚によつて  $K_{IC}$  は変化する。このような異状な挙動は次のように説明されている。C 鋼は約 8% の  $\delta$  フェライトを含有し、圧延方向に引き伸ばされた薄い層状組織を有する。したがって、負荷中に弱いフェライト界面に沿って剝離が生じやすく、応力をかんわし、また応力状態を平面応力状態に近づけるため、クラック先端の塑性域を拡げるとともにクラックの成長開始を遅くするものと思われる。

また、3 鋼種とも、3 点曲げ試験片と compact tension 試験片では等しい  $K_{IC}$  が得られた。(河部義邦)

### 鉄マルテンサイト中のマイクロ割れ

(R. G. DAVIES and C. L. MAGEE: Met. Trans., 3(1972)1, pp. 307~313)

0~5%Mn, 0~8%Cr, 0~15%Ni を含む 1~1.8%C 鉄合金のマイクロ割れにおよぼすマルテンサイト晶癖面、形状、 $M_s$  温度、C 量、合金元素、オーステナイト粒の大きさの影響について研究した。焼入れした試料について研磨と 2% ナイタル溶液による腐食を繰返してマイクロクラックを現出させた。クラックの量は写真を用いてリニアルアナリシスによつて測定し、100% マルテンサイ

トの場合に補正した単位体積当たりのクラック面積で表わした。

Fe-C 合金の場合 1.1% から 1.4%C までは  $M_s$  の低下と C 量の増加により塑性抵抗が増し、マイクロ割れは急激に増加する。しかし 1.4%C 以上ではマルテンサイトの晶癖面が  $\{225\}_T$  から  $\{259\}_T$  に変わり、その結果マルテンサイトのプレート長さが短くなつて、塑性変形が起りにくくなるにもかかわらずマイクロクラックは減少する。Fe-Ni-C 合金ではプレート長さと  $M_s$  は C 量によつて変化しないがマイクロ割れは 1% から 1.8% に C が増すと漸増する。

1.1%C のときの合金元素の影響についていえば、Ni, Cr, Mn はマイクロクラックの生成にはほとんど直接的な影響は払っていない。しかしマルテンサイトの形態を通じて間接的な影響をおよぼしている。

結論的にマイクロ割れに関する最も大きい因子はマルテンサイトプレート長さであり、長さが大きいほど単位体積当たりのマイクロクラック面積は増加する。またプレート長さは前オーステナイト粒径が大きいほど大きいので前オーステナイトにも関係があるといえる。

そしてマルテンサイトの晶癖面や合金元素は 2 次的な役割しかもっていない。

なお、マルテンサイトプレートが厚くなるとマイクロクラックはプレートを横切るものからプレートの界面に沿つたものに変化する傾向があつた。(安中 嵩)

## —物理冶金—

### P を含むオーステナイトステンレス鋼における焼入れ欠陥および析出

(A. F. ROWDIFFE and R. B. NICHOLSON: Acta Met., 20(1972)1, pp. 143~155)

過去 10 年間、非磁性合金 (とくに Al 合金) における析出核生成の機構に関する研究はいくつか存在するが磁性合金、とくにオーステナイトステンレス鋼については、今まで中間化合物あるいは炭化物の微細分散組織が観察されているにもかかわらず、この種の研究はない。このことから本研究は 18%Cr-10%Ni-0.3%P 鋼を用いて、熱処理を制御することによつて析出核生成の機構を主として透過電子顕微鏡を用いて調べたものである。

熱処理を変えることによつて種々の二次欠陥を生ぜしめ、この二次欠陥と析出物の分散状態を比較し析出の機構を検討しているが、熱処理方法としては、 $1100^\circ\text{C}$  の固溶化後、 $750^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  の温度範囲の時効温度に焼入れる直接焼入れ、および  $1100^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$  の温度に焼入れた後、 $750^\circ\text{C}$  あるいは  $700^\circ\text{C}$  の鉛浴に入れて急熱 (up-quenching) し、その温度で時効を行なう二段時効を行ない、また固溶化処理温度を  $1300^\circ\text{C}$  とした場合についても同様に直接焼入れと二段時効をそれぞれ行なっている。

以上の熱処理を行なつて得られた結果は次のとおりである。1) 18%Cr-10%Ni-0.3%P オーステナイト鋼の焼入れおよび時効によつて、種々の空孔欠陥が得られたが、このときに生成する欠陥の種類は空孔の過飽和度に強く依存する。2) 不均一に核生成する転位ループは、 $a/2[110]$  型のバーガスベクトルをもつており  $\{110\}$  面に

形成される。このループは Al 合金でもすでに観察されている。他方、空孔の過飽和度が増加すれば、ループは均一に核生成し、 $a$  [100] 型のパーガスベクトルをもつて {100} 面に形成される。このループはいままでに観察されたことがなかったものである。3) さらに空孔の過飽和度が高くなると転位ループの代りに球状のボイドが形成される。4) 転位ループは  $\text{Cr}_3\text{P}$  の核生成の位置として有効であるが、ボイドは核生成の位置とはなりえない。5) 空孔欠陥は P 原子と空孔との相互作用の結果形成される。(田中 徹)

#### 冶金反応における溶融相の流動および混合について

(E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972)2, pp. 151~158)

製鉄・製鋼過程において反応を促進させるためにメタル-スラグに外力を与え、溶融相を混合する技術は多数開発されている。混合方法には機械的混合、電磁誘導、気体吹込みなどがありそれぞれの例を示した。

混合のさいの物質の移動速度は従来報告されている物質移動データから求められる。いま直径  $l$  の球形の流動体を考えると、この場合の流動体と外部との間の物質移動は球体内の物質の拡散と流動による球体表面での物質移動が考えられる。そこで直径  $l$  を移動するに要する拡散時間および球面上の物質移動時間をそれぞれ  $t_{\text{Diff}}$ ,  $t_{\text{Wirbel}}$  とすると、次式が成立する。 $t_{\text{Diff}}/t_{\text{Wirbel}} = lv/\pi D$ 。球形流動体の回転方向に垂直な方向を  $y$  とし、 $y$  方向の物質交換係数  $vl_y$  は  $1600^\circ\text{C}$  の鋼で  $vl_g = 4 \cdot 10^{-2}$  である。これに対し  $1600^\circ\text{C}$  における鋼中の物質拡散係数は  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  であり、上式に代入すると乱流における物質の移動速度は拡散よりも約 1000 倍速やかに進行する。一方、スラグにおける計算結果では乱流による物質移動は拡散より  $10^5$  速やかになり、スラグ-メタル反応における乱流の効果はメタル相よりもスラグ相の物質移動に多く寄与する。融体の混合、均一化に要する時間は融体のレイノルズ数と密接な関係にあるが、実際の流動状況により物質移動におよぼす効果は複雑であり、モデル実験を行なった。まず溶鉄同士を混合を想定して流体に水を用い、流体密度  $\rho$  の変化は水温を調節して行なった。その結果、密度差  $\Delta\rho/\rho = 0.015$  (溶鋼では  $50^\circ\text{C}$  の温度差に相当) の水を容器中の水に流し込んだ場合、密度差は液相の混合に寄与せず、高密度の水が沈殿するだけである。一方、メタル-スラグの混合を想定し、それぞれに水と油を用い、油の粘度を種々変化させた混合実

験を行なった。その結果、粘度の大きいスラグほど、メタルとスラグのエマルジョン形成にさいし大きな滴となり、メタルとスラグの分離が速かに行なわれ、メタル相の純度を低下させないことが明らかとなった。

(吉越英之)

#### Fe-Cu 系におけるフェライト-オーステナイト平衡について

(H. HARVIG, et al.: Met. Trans, 3(1972)1, pp. 329~332)

Fe-Cu 系において、Cu の  $\alpha$  相中への溶解度については SPEICH らによる実験式があるが、この式によれば  $\alpha$  相への溶解度曲線と、 $\gamma$  相への溶解度曲線は、 $1190^\circ\text{K}$  で交わることになり、この温度では活量から考えて  $\alpha$  相  $\gamma$  相間の自由エネルギー差はほとんどないので、Cu が  $\gamma$  相を安定化することを説明しえない。著者らは合金元素がキュリー点におよぼす影響を熱力学関係式に導入して、SPEICH らの式とは異なる式を求め、より妥当な溶解度式を求めた。

まず、 $\gamma + \epsilon$  域における自由エネルギー式を求め、これをもとに  $\alpha + \epsilon$  域を考察した。 $\alpha + \epsilon$  域では低 Cu の場合を考えればよいので、結局自由エネルギー式では  $A^\alpha$  なるパラメータを考察すればよい。 $A^\alpha$  と平衡式から溶解度を求めることができる。 $\alpha$  相中への Cu の溶解度に関しては、WRIEDT らの実測値があり、これを用い、実測範囲外の温度での溶解度を求めるため TAMMAN らの外挿法を用いると、 $A^\alpha$  と  $T$  の関係が直線で得られる。これから溶解度を求めると SPEICH らの式になり、前述の疑問が生ずるが、さらに  $A^\alpha$  の値についてもこの直線関係の式では、 $1478^\circ\text{C}$  の包晶平衡における  $A^\alpha$  の値を全く説明できないのでこの式は妥当なものではない。Cu のキュリー点におよぼす影響を考慮に入れて  $A^\alpha$  と  $T$  の関係を求めると、 $A^\alpha$  は  $T$  に対し直線関係で変化する項と、S 字形に変化する磁性項とからなることが示され、この式によつてすべての値を説明することができた。この  $A^\alpha$  と  $T$  の関係式から、 $\alpha$  相中への Cu の溶解度を計算し、SPEICH らの式と比較した。

Co と Cu の、 $\gamma$  相安定化のちがいはやはり、合金元素のキュリー点への影響を熱力学関係式の中に入れることによつて説明される。すなわち、両者のちがいは、Cu はキュリー点を下げ、Co は上げることにより、これは、自由エネルギー式の中の磁性項のちがいがから定量的に説明される。(大内啓史)